

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-343264

(43)Date of publication of application : 14.12.1999

(51)Int.Cl.

C07C 63/26
B01J 31/04
C07C 51/265
C07C 51/43
C07C 51/47
C07C 51/487
// C07B 61/00

(21)Application number : 10-147300

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 28.05.1998

(72)Inventor : KOMATANI TAKASHI
ISOGAI TAKAYUKI

(54) PRODUCTION OF AROMATIC CARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for reducing attachment of an oxidation catalyst to a product in precise oxidation terephthalic acid process.

SOLUTION: This method for producing an aromatic carboxylic acid comprises (1) a main liquid phase oxidation step for oxidizing an alkylbenzene with an oxygen-containing gas in the presence of a catalyst in a lower aliphatic acid carboxylic acid solvent in a first reaction area to provide slurry containing an aromatic carboxylic acid, (2) a step for additionally oxidizing the reaction mixture from the step 1 with an oxygen-containing gas without feed of the alkylbenzene in a second reaction area to provide crude slurry containing the aromatic carboxylic acid, (3) a step for additionally oxidizing crude slurry from the step 2 with oxygen-containing gas without feed of the alkylbenzene in a third reaction area having a temperature higher than that of the second reaction area to provide purified slurry containing the aromatic carboxylic acid, (4) a crystallization step for lowering purified slurry from the step 3 to proper temperature and pressure, (5) a separation step of the aromatic carboxylic acid for feeding the purified slurry from the step 4 onto a horizontal filtration face filter, (6) a step for washing the aromatic carboxylic acid from the step 5 with a lower carboxylic acid solvent and (7) a step for drying purified aromatic carboxylic acid from the step 6 to provide a product.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343264

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	E
C 0 7 C 63/26		C 0 7 C 63/26	
B 0 1 J 31/04		B 0 1 J 31/04	X
C 0 7 C 51/285		C 0 7 C 51/285	
51/43		51/43	
51/47		51/47	
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-147300

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月28日

(71) 出願人 000005988

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 駒谷 隆志

福岡県北九州市八幡西区扇崎城石1番1号

三菱化学株式会社扇崎事業所内

(72) 発明者 磯貝 隆行

福岡県北九州市八幡西区扇崎城石1番1号

三菱化学株式会社扇崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 芳香族カルボン酸の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 精密酸化テラフル酸プロセスでの製品中への酸化触媒の付着低減方法を提供する。

【解決手段】 ①～⑦を含む芳香族カルボン酸の製造方法。

①第1反応域でアルキルベンゼンを触媒の存在下、低級脂肪族カルボン酸溶液の中で酸素含有ガスにより芳香族カルボン酸を含むスラリーへ主液相化する工程

②①からの反応混合物を第2反応で、アルキルベンゼンの供給なく酸素含有ガスにより芳香族カルボン酸を含む粗スラリーへ追酸化する工程

③②からの粗スラリーを、第2反応域より高温の第3反応域で、アルキルベンゼンの供給なく酸素含有ガスにより芳香族カルボン酸を含む精製スラリーへ再追酸化する工程

④③からの精製スラリーを適切な温度・圧力に下げる晶析工程

⑤④からの精製スラリーを水平濾過面フィルター上に供給する芳香族カルボン酸の分離工程

⑥⑤からの芳香族カルボン酸の低級カルボン酸溶液によ

る洗浄工程

⑦⑥からの精製芳香族カルボン酸の製品への乾燥工程

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記①～⑦の工程を含む芳香族カルボン酸の製造方法。

①第1反応槽で、アルキルベンゼン、触媒の存在下、低級脂肪族カルボン酸溶液中で、分子状態素含有ガスにより液相酸化して、芳香族カルボン酸を含むスラリーを得る主酸化工程

②該主酸化反応で得られた反応混合物を、第2反応槽において、アルキルベンゼンを供給することなく、分子状態素含有ガスにより追酸化し、粗芳香族カルボン酸を含む粗スラリーを得る追酸化工程

③該追酸化反応で得られた反応混合物を、第2反応槽よりも高い温度の第3反応槽において、アルキルベンゼンを供給することなく、分子状態素含有ガスにより再度追酸化し、精製芳香族カルボン酸を含む精製スラリーを得る再追酸化工程

④該再追酸化反応で得られた精製スラリーを、適切な温度及び圧力に下げる昇析工程

⑤該昇析工程を経た精製スラリーを、実質的に水平方向に濾過面を有するフィルター上に供給して、該精製スラリーから精製芳香族カルボン酸を分離する分離工程

⑥該フィルター上に分離された精製芳香族カルボン酸を、低級カルボン酸溶媒で洗浄する洗浄工程

⑦該洗浄された精製芳香族カルボン酸を乾燥して製品芳香族カルボン酸を得る乾燥工程

【請求項2】 前記⑤の分離工程および⑥の洗浄工程を、ベルトフィルターを用いて行う請求項1に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

【請求項3】 アルキルベンゼンがバラキシレンである請求項1または2に記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

【請求項4】 低級脂肪族カルボン酸溶媒が酢酸である請求項1から3のいずれかに記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

【請求項5】 酸化工程に供給する分子状態素含有ガスが空気である請求項1から4のいずれかに記載の芳香族カルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は芳香族カルボン酸の製造に関する。詳しくは、主酸化、追酸化、再追酸化を経て得られた酸化精製テレフタル酸（精密酸化テレフタル酸）の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酢酸を含む反応媒体中で主酸化、追酸化、再追酸化を経て得られた酸化精製テレフタル酸（精密酸化テレフタル酸）は、通常分離、洗浄、乾燥工程を経て製品となる。この分離以降のプロセスは、実際には分離、洗浄、リスラリー、分離、洗浄、脱液、乾燥という複雑な手順を経て従来行われてきた。これは、反応媒

2

体中には触媒であるコバルト、マンガ、及び臭素が含まれており、通常使用される遠心分離機や回転式ドラムフィルターを用いた分離、洗浄のみのでは、付着不純物の残量が多く、製品として要求される品質を満たせないためである。そのため、設備の建設費が高く、運転が煩雑であるという問題があった。

【0003】 一方、水平濾過洗浄の工業的手法であるベルトフィルターを用いてテレフタル酸を分離洗浄する方法も提案されている。特表平7-507291号公報では、バラキシレンの酸化等によって得られた粗テレフタル酸、および引き続き該粗テレフタル酸を水添精製したテレフタル酸を加圧分離することを特徴としている。該水添精製は、粗テレフタル酸を高温高圧下で水素と接触させ、不純物の少なくとも一部を還元して化学的に減少させる操作である。これによって、水添精製後の反応媒体中に溶解している成分が、分離時に過飽和となり、析出することを防ぎ、製品品質が低下することとフィルターの目詰まり防止を目的としている。そして、該水添精製に使用する粗テレフタル酸の反応媒体からの分離には遠心デカンターを使用している。よって、製品テレフタル酸に酸化反応触媒等の付着触媒成分の除去を目的にはしていない。

【0004】 また、特表平8-508194号公報では、水添精製テレフタル酸を含むスラリーを、2段階の高温加圧分離に供すること、および該分離液を回収循環させることを記載している。これにより、排出液負荷の低減と処理プロセスの省力化ができ、副生物による汚染を低減できることを特徴としているが、製品テレフタル酸の酸化反応触媒系の付着触媒成分を減少させる効果はない。

【0005】 さらに特開平5-65246号公報では、主酸化反応後の粗テレフタル酸をベルトフィルターを用いて分離後、水性媒体で洗浄し、分離した反応媒体は主酸化反応にリサイクルし、粗テレフタル酸結晶は再度水性媒体と混合し、リスラリー化することを特徴としている。このように洗浄液に水性媒体を使用すること、リスラリー化を行わずに、分離、洗浄、乾燥プロセスに供する方法には不利である。なぜなら、酢酸の蒸発熱が407 kJ/kgに対して水の蒸発熱は2260 kJ/kgで、水性媒体を使用した場合は、洗浄に酢酸を使用する場合と比較して、乾燥に大量の熱を必要とするためである。

【0006】 さらに特表平8-506049号公報では、可動性濾過材を用いてテレフタル酸の濾過と洗浄を行うことが記載され、濾過材の第1帯域で酢酸などの溶剤を除去し、第2帯域で水などの洗浄剤で溶剤及び該洗浄剤を除去し、第2帯域及び/又はその下流の領域に、ガスを濾過材を貫通させようとして供給して、濾過材の移動方向にガスの汚染度が低下するような条件で、ガス中に存在する溶剤などの不純物蒸気による該ゲキ汚染を低

減させることを特徴としている。これには、該テレフタル酸ケークキに付着した触媒成分を低減させる方法は記載されてない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、精密酸化テレフタル酸の分離洗浄に水平濾過洗浄法、好ましくはベルトフィルターを使用し、洗浄に低級脂肪酸カルボン酸溶媒を使用すると、製品テレフタル酸中に、触媒として使用したコバルトなどの付着不純物が、他の濾過方法を用いた場合に比べて大幅に低減することを見出した。これは、水平濾過洗浄法がケークキを均質に洗うことのできる洗浄機構であることと、精密酸化テレフタル酸の粒子は細孔が少なく、表面が滑らかであるという特徴とが組み合わさって生じた効果であると考えられる。すなわち、ベルトフィルター等の水平濾過洗浄法は、水平状に形成されたケークキ上に、洗浄液をかけることから、洗浄中においてケークキ全面に洗浄液が行き渡り、ケークキの洗浄ムラが大きく低減される。また、粗テレフタル酸の粒子は、細孔が多く、粒子表面も凹凸が多い。これに追酸化、再追酸化、品析という精密酸化の一連の工程を行うと、粒子が溶解再晶析され、細孔の少ない表面の滑らかな粒子となり、表面に付着した触媒や反応媒体が落ちやすい状態となる。しかも粒子内部が密な構造となるため、粒子内部に取り込まれていた反応媒体が除去され、触媒成分の粒子内部の含有量も減少する。従って水平濾過洗浄を行えるベルトフィルターの使用で、ケークキ洗浄が均質に行えるようになった結果、付着不純物を除去する際に、粒子性状の違いによる差が顕著にあらわれるようになり、精密酸化テレフタル酸は、粗テレフタル酸に比べて、また他の濾過方法に比べて、非常に低いレベルまで付着物を減少させる効果が現れる。

【0008】その結果、限られた洗浄液量で、品質を保持しつつ、分離工程を省略化できるようになった。すなわち、従来の分離工程では、分離、洗浄、リサイクル化、分離、洗浄、脱液、乾燥と複雑な操作を行っていたのに対し、分離、洗浄、脱液、乾燥と簡略化されたプロセスが可能となった。さらに、使用洗浄液量の低減による付着設備の負荷低減や、同付触媒低減によるコスト削減も可能となった。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の要旨は、下記①～⑦の工程を含む芳香族カルボン酸の製造方法に存するものである。

①第1反応帯域で、アルキルベンゼンを、触媒の存在下、低級脂肪酸カルボン酸溶媒中で、分子状酸素含有ガスにより液相酸化して、芳香族カルボン酸を含むスラリーを得る主酸化工程

②該主酸化反応で得られた反応混合物を、第2反応帯域において、アルキルベンゼンを供給することなく、分子状酸素含有ガスにより追酸化し、粗芳香族カルボン酸を

含む粗スラリーを得る追酸化工程

③該追酸化反応で得られた反応混合物を、第2反応帯域よりも高い温度の第3反応帯域において、アルキルベンゼンを供給することなく、分子状酸素含有ガスにより再度追酸化し、精製芳香族カルボン酸を含む精製スラリーを得る再追酸化工程

④該再追酸化反応で得られた精製スラリーを、適切な温度及び圧力に下げる品析工程

⑤該品析工程を経た精製スラリーを、実質的に水平方向に濾過面を有するフィルター上に供給して、該精製スラリーから精製芳香族カルボン酸を分離する分離工程

⑥該フィルター上に分離された精製芳香族カルボン酸を、低級カルボン酸溶媒で洗浄する洗浄工程

⑦該洗浄された精製芳香族カルボン酸を乾燥して製品芳香族カルボン酸を得る乾燥工程

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、原料として用いるアルキルベンゼンは、液相酸化により芳香族モノカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸等の芳香族カルボン酸に変換されるモノ、ジ、トリアルキルベンゼン等のアルキルベンゼンであり、そのアルキル基の一部が酸化されたものも含む。特に本発明の方法は、テレフタル酸の製造に適用するのが好ましく、この場合、原料となるアルキルベンゼンとしてはパラキシレンが挙げられる。

【0011】以下、パラキシレンを用いてテレフタル酸を製造する方法を例にとりて本発明を詳細に説明する。低級脂肪酸カルボン酸溶媒としては、酢酸が好ましく、該溶媒の使用量は、通常原料パラキシレンに対して2～6重量倍である。また酢酸溶媒には、若干量の、具体的には10重量%以下の水を含有していても良い。反応系内の水分濃度は、通常5～25重量%、好ましくは7～20重量%であり、この水分濃度の調整は常法に従って、すなわち反応器より揮発したガスを凝縮して得られる凝縮還流液の一部を、系外にバージすること等により行うことができる。

【0012】分子状酸素含有ガスとしては、空気、希釈空気、酸素富化空気などが用いられるが、設備面及びコスト面などからは空気が望ましい。また触媒としては、コバルト、マンガン及び臭素を構成元素として含む触媒で、該触媒成分の具体的な化合物として、コバルト化合物は、酢酸コバルト、ナフテンコバルト、臭化コバルトなどが例示される。マンガン化合物としては、酢酸マンガン、ナフテンコマンガン、臭化マンガンなどが例示される。臭素化合物としては、臭化水素、臭化ナトリウム、臭化コバルト、臭化マンガン、ブロムエタンなどが例示できる。各構成成分の化合物として、これらの化合物を併用しても良い。また酢酸溶媒中には、それ以外の金属成分が存在していても良い。例えば、反応系内にナトリウム成分が1ppm以上100ppm以下存在する

と、マンガン成分の沈殿を防止する効果があり、また得られる製品テレフタル酸の評価方法の一つである、透過率を向上させる効果がある。

【0013】触媒の使用量は、コバルト成分がコバルト金属換算で、溶媒に対し100重量ppm以上、200重量ppm以下、好ましくは200重量ppm以上、1000重量ppm以下である。マンガン成分の使用量は1重量ppm以上1000重量ppm以下、好ましくは5重量ppm以上、5000重量ppm以下である。臭素成分の使用量は400ppm以上、2000ppm以下である。

【0014】また、反応促進のために共酸化剤を併用することもできる。共酸化剤としては、アセトアルデヒドなどのアルデヒド化合物、メチルエチルケトンなどのケトン化合物、プロピルアセテートなどのエステル化合物が挙げられる。なお、反応母液中には4-カルボキシベンズアルデヒド、バトールイル酸、バトールアルデヒドといった反応中間体、および安息香酸のような不純物が含まれる。

【0015】更に、第1反応帯域の酸化反応で、反応系気相部の酸素分圧を高めるために、反応器から抜き出したガスから凝縮性成分を凝縮除去して得た酸化排ガスを2つの流れに分岐させ、一方は系外に排出し、他方は反応器に連続的に循環供給する方法を用いることもできる。該第1反応帯域の酸化反応で、酢酸溶媒中、コバルト、マンガ、及び臭素を含む触媒の存在下、140℃～230℃、好ましくは150℃～210℃の温度で分子状態酸素含有ガスを連続的に供給しながら、バラキシレンの95%以上を酸化する。反応圧力は少なくとも反応温度において混合物が液相を保持できる圧力以上であり、通常0.2～5MPaである。酸化の反応時間（平均滞留時間）は通常30～300分である。

【0016】次に130℃～240℃、好ましくは140℃～220℃、さらに好ましくは160℃～200℃の第2反応帯域においてバラキシレンを追加することなく分子状態酸素により低温追酸化を行う。低温追酸化の反応時間（平均滞留時間）は通常20～90分である。その次に、第2反応帯域より高い温度の150～300℃、好ましくは200℃～280℃の第3反応帯域においてバラキシレンを追加することなく分子状態酸素により再追酸化を行う。再追酸化の反応時間（平均滞留時間）は通常5～120分である。

【0017】次に、再追酸化された精製スラリーを適切な温度と圧力まで下げて、精製芳香族カルボン酸スラリーを得るのが晶析工程である。晶析段数は好ましくは1から6段、さらに好ましくは2から4段、例えば3段である。次に、本発明では、晶析工程を経て得られた芳香族カルボン酸スラリーが、実質的に水平方向に濾過面を有するフィルターに供給されて、反応母液が分離された後、更に低級脂肪族カルボン酸溶媒にて洗浄される。こ

の分離、洗浄工程は、例えばブッファナー漏斗やベルトフィルターを使用することによって達成することができる。特に、商業的な連続運転に適しているという点で、ベルトフィルターを使用するのが好ましい。

【0018】以下、ベルトフィルターを使用した際の分離、洗浄工程について、図1を以て説明する。なお、図1は例示にすぎず、ベルトフィルターは駆動式エンドレスベルトまたは濾過材（10）、濾過材の下方に設置された吸引トレイ（第1帯域：14、第2帯域：17、第3帯域：20）、スラリー供給ノズル（13）、洗浄液供給ノズル（16）、密閉されたハウジング（19）、及び設備駆動のための装置（図示せず）から成る。

【0019】本発明で、分離、洗浄の際に使用されるフィルターは、実質的に水平方向に濾過面を有するが、分離、洗浄が極端に損なわれない範囲で、水平方向からずれていても良い。例えば、水平方向から±10度程度であれば大きな問題ではない。ベルト又は濾過材は、好適には金属ガーゼ（紗のような薄い金属）、または、例えばポリエステル繊維またはポリプロピレン繊維などの有機材料から造られた織布である。ベルト又は濾過材は、好適には連続のベルト又は濾過材であり、連続的または間欠的に動いてテレフタル酸を主成分とするケーキを、第1帯域から第2帯域を通じて第3帯域まで搬送する。そして吸引トレイにより、ベルト又は濾過材の表面と裏面に圧力差を設け、スラリーが沈積するベルトの表面の圧力、ベルトの裏面よりも高くする。好適には差圧は少なくとも0.005MPa（絶対圧）、又は、かつ追酸化が実施される圧力、例えば5MPa（絶対圧）を超えないことが必要である。好ましくは、圧力差は絶対圧で0.01～1.5MPa、もっと好ましくは、0.02～0.7MPa、特に好ましくは0.03～0.3MPa、例えば0.06MPaである。ベルト又は濾過材の低圧側の実際の圧力は、ベルト又は濾過材を通して除去される反応媒体と洗浄媒体が、事実上液相に留まらうような圧力に保たれる。なお、必要に応じて更に吸引トレイを分割し、それぞれの圧力を変えることも可能である。

【0020】スラリーの供給濃度は少なくとも60℃、好ましくは70℃～200℃、特に80℃～150℃が好ましい。供給スラリーは、高められた温度では反応媒体の粘度が低くなるために、濾過速度及び不純物付着に関して改善が可能になるのて有利である。ベルト又は濾過材の移送スピードは処理量とケーキ厚みによって決まる。ただし、速すぎると装置動作が低効率となるため、好ましくは10cm/s以下である。ケーキ厚みは薄すぎると割れを生じやすく、厚すぎるとそれ自体の重量でベルト又は濾過材による移送が不可能となるので、ケーキ厚みは好ましくは10～90mm、特に好ましくは30～70mmである。

【0021】ハウジングは密閉されており、不活性ガス

で満たされている。不活性ガスは窒素もしくは反応で使用する不活性ガスが望ましい。このようなベルトフィルターを用いた分離洗浄工程の進行の例は次の通りである。温度と圧力を適切な状態に調節した精製スラリーをベルトフィルターの第1帯域に排出し、反応媒体除去のための分離を行う。分離されたウエットケーキをベルトフィルターの第2帯域に移送し、そのウエットケーキに酢酸等の反応媒体を洗浄液として供給すると同時に、濾過を行い、該洗浄液を除去する。洗浄したウエットケーキをベルトフィルターの第3帯域に移し、液切りを行う。該反応媒体除去、洗浄液除去、および液切りはベルト又は濾過材の表面と裏面との差圧によって行われる。第3帯域での液切りによりウエットケーキの含液量は、乾燥後のケーキに対する重量比で0.05~0.20、望ましくは0.05~0.15、例えば、約0.10に調整される。

【0022】洗浄液の散布方法には、並流及び向流があるが、装置が簡易化されるため、並流が望ましい。洗浄液はベルト又は濾過材の進行方向と直角な方向に一様に散布される。散布方式は、ベルト又は濾過材上方に設けた洗浄液トレーより洗浄液をオーバーフローさせる方式、およびスプレーノズルより散布される方式等が用いられる。洗浄液散布は、ベルト又は濾過材の進行方向と直角な方向に一列もしくは複数で行われるが、洗浄効果が向上するため、好ましくは2列~3列で行われる。洗浄液の量は乾燥ケーキに対する重量比で好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.4~1.2、例えば0.8である。洗浄液が少なすぎると洗浄の効果が急激に低下し、洗浄液が多すぎると洗浄液潤滑、及び装置過大によるコスト増につながる。また洗浄液として、酸化反応器の排ガスを蒸留により含有水分を低減させて(水分量7%程度迄)回収した反応溶媒(例えば酢酸)を主成分とする液、または本発明のプロセスから排ガスの凝縮等により回収される反応媒体、例えば反応槽及び分析槽からの蒸発溶媒の回収液も使用される。

【0023】晶析工程を経た精製スラリーより、反応媒体を分離後、回収し、これを2つの流れに分けて、一方は蒸留工程に導き、反応媒体及び触媒を回収する。他方は再び酸化反応の反応媒体として再使用される。洗浄液は、ウエットケーキに散布後、分離、回収し、これも2つの流れに分け、一方は蒸留工程に導いて洗浄液及び触媒を回収し、他方は反応媒体として再使用される。ただし、洗浄液の回収液は、晶析工程からの回収液に比べ、含有する不純物量が少ないため、より多くが反応媒体として再使用できる。

【0024】ベルトフィルターの第3帯域を通過したウエットケーキは、ベルト又は濾過材より剥離され回収される。必要に応じてスクレイパーによってかき取ることも可能である。回収されたウエットケーキは、乾燥機に移され、含液量が乾燥ケーキに対する重量比で0.01

以下、好ましくは0.00001~0.005まで、さらに好ましくは0.00005~0.001まで、例えば0.0007まで乾燥される。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り該実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、「部」とあるのは「乾燥ケーキに対する重量部」を表す。

【0026】実施例1

- 10 液相酸化反応器に連続的にパラキシレン、パラキシレンの3.7重量倍の酢酸、酢酸コバルト、酢酸マンガン、臭化水素を供給し、温度175℃、圧力14.0 kg f G/cm²、反応時間(平均滞留時間)12.5分で酸化反応を行った(主酸化反応)。酸化反応器から抜き出した排ガスから凝縮成分を分離した後、反応器に戻す排ガスと、系外に排出する排ガスの比が1:1になる手法をシミュレートするために、空気82.7 Nm³/h・r、窒素6.4.0 Nm³/h・rを酸化反応器に供給した。該触媒の使用量は、コバルト成分の使用量がコバルト金属換算で溶媒に対し、850重量ppm、マンガン成分の使用量は26重量ppm、臭素成分の使用量は850重量ppmに相当する量である。また、分子状態素含有ガスとしては空気を用い、反応器排ガス中の酸素濃度が6容量%になるように反応器中に供給した。

- 【0027】次いで低温過酸化反応器に、上記主酸化反応スラリーを連続的に移し、温度177℃、圧力12.5 kg f G/cm²、反応時間(平均滞留時間)6.4分で、分子状態素含有ガスとして空気を、排ガス中の酸素濃度が6容量%になるように供給し、過テトラフル酸と反応媒体の混合物である粗スラリーを得た。この粗スラリーを再過酸化反応器に連続的に移し、温度255℃、圧力55 kg f G/cm²、反応時間(平均滞留時間)30分で、分子状態素含有ガスとして空気3 Nm³/h・rとなるように供給して、再過酸化反応を行い、精密酸化テトラフル酸と反応媒体の混合物である精製スラリーサンプルを得た。

- 【0028】この精製スラリーサンプルについて、以下の2段階並流式の洗浄法と濾過法をシミュレートする手順によって濾過し、洗浄性の評価を行った。(図2参照)支持グリッドを差し渡したブフナー漏斗に濾布を敷いて固定し、これを真空に取り付け真空ポンプをつないだ。90℃に温めたスラリーのサンプルをブフナー漏斗に供給し、減圧下で濾過した(①)。円筒形の容器をフィルタータールクロスを覆うように漏斗の上に取付け、固体物質の沈積物を保持させるようにした(②)。サンプルに90℃に加熱した酢酸を0.4部供給し(③)、減圧濾過した(④)、引き続きさらに酢酸を0.4部供給し(⑤)、液切りを行った(⑥)。これを乾燥機に入れて揮発分を取り除き、表面に残ったコバルト触媒の濃度を分析した。

【0029】比較例1

実施例1の追酸化後の粗スラリーの一部を抜き出し、実施例1と同一の、2段並流式の洗浄法と濾過法をシミュレートする手順によって濾過し、洗浄性の評価を行った。得られたケーキは乾燥機に入れて揮発分を取り除き、表面に残ったコバルト触媒の濃度を分析した。これら実施例1及び比較例1の結果を以下の表1に纏めて示*

*す。この結果、TPA附着コバルト、および残存率の比較から明らかであるように、本発明のベルトフィルターと精密酸化テフタル酸の組み合わせの洗浄が優れていることが明らかである。

【0030】

【表1】

	テフタル酸	洗浄液重量比 (対乾燥ケーキ)	反応媒体中 コバルト (ppm)	TPA附着 コバルト (ppm)	含液率 (%)	残存率 (%)
実施例1	精密酸化	0.4×2段	850	0.11	19	0.07
比較例1	粗	0.4×2段	850	0.56	15	0.44

*残存率=100×(TPA附着コバルト)/(反応媒体中コバルト×含液率/1

00)

【0031】実施例2

液相酸化反応器に連続的にパラキシレン、パラキシレンの5.5重量倍の酢酸、酢酸コバルト、酢酸マンガ、臭化水素を供給し、温度197℃、圧力14.5kgf/G/cm²、反応時間(平均滞留時間)90分で酸化反応を行った(主酸化反応)。該触媒の使用量は、コバルト成分の使用量が、コバルト金属換算で溶媒に対し280重量ppm、マンガ成分の使用量は280重量ppm、臭素成分の使用量は700ppmに相当している。分子状態酸素含有ガスとしては空気をい、反応器排ガス中の酸素濃度が5容量%になるように反応器中に供給した。次いで低温追酸化反応器に主酸化スラリーを連続的に移し、温度190℃、圧力13kgf/G/cm²、反応時間(平均滞留時間)35分で酸化ガスとして空気を排ガス中の酸素濃度が6容量%になるように供給し、低温追酸化を行った。低温追酸化スラリーを追酸化反応器に連続的に移し、温度255℃、圧力46kgf/G/cm²、反応時間(平均滞留時間)30分で分子状態酸素含有ガスとして空気を供給し、再追酸化反応を行った。

【0032】得られた精製スラリーを連続的にベルトフィルター分離機(図1参照)に導いて、2段洗浄を行い、洗浄性の評価を行った。使用したベルトフィルターは、吸引トレーの大きさが第1帯域、第2帯域、第3帯域を合わせて幅0.25m、長さ3.2mで、該トレーは仕切りによってそれぞれの帯域に分割されている。密閉型外殻(ハウジング:19)、濾布(濾過材)移送用モーター(図示せず)、真空ポンプ(図示せず)、濾液回収ポンプ(図示せず)、吸引トレー駆動用シリンダー(図示せず)および制御盤(図示せず)が装備されている。濾布(濾過材:10)は移送用モーターにより2.

20 3cm/sの速度で移送される。吸引トレーは、濾布の移送方向に進ませるときは、減圧下で濾布との摩擦を大きくして濾布の駆動力で引っ張り、戻るときは、常圧に復して濾布との摩擦を小さくしてシリンダー駆動で濾布と反対方向に動かしている。該吸引トレーの移動距離(ストローク)は30cmである。スラリーは連続的に濾布上に供給され、減圧された吸引トレーにより濾過されて反応媒体は回収される。減圧度は-0.4barとし、濾布上のケーキ厚みは5mmとなった。濾布上のケーキは濾布の移送とともに次の工程へ移され、固定された洗浄液散布トレーより、単位時間当たりに通過するケーキ重量の0.4重量倍に供給速度を合わせて酢酸を供給した。そこで供給された酢酸は、減圧された吸引トレーの作用で濾過され、ケーキは濾布の移送とともに次の工程へ移される。そこで再度、固定された洗浄液散布トレーより、単位時間当たりに通過するケーキ重量の0.4重量倍になるように酢酸が供給される。酢酸は減圧された吸引トレーの作用で濾過され、ケーキは濾布の移送とともに更に次の工程へ移される。そこで、減圧された吸引トレーの作用によりケーキは脱液される。こうして得られたケーキをサンプリングし、乾燥機に入れて揮発分を取り除き、表面に残ったコバルト触媒の濃度を分析した。

【0033】実施例3

液相酸化反応器に連続的にパラキシレン、パラキシレンの5.5重量倍の酢酸、酢酸コバルト、酢酸マンガ、臭化水素を供給し、温度197℃、圧力14.5kgf/G/cm²、反応時間(平均滞留時間)90分で酸化反応を行った(主酸化反応)。該触媒の使用量は、コバルト成分の使用量がコバルト金属換算で溶媒に対し、280重量ppm、マンガ成分の使用量は280重量pp

m、臭素成分の使用量は700ppmに相当する量である。分子状態含有ガスとしては空気を用い、反応器排ガス中の酸素濃度が5容量%になるように反応器中に供給した。次いで低温追酸化反応器に該主酸化反応スラリーを連続的に移し、温度190℃、圧力13kgf/cm²、反応時間(平均滞留時間)35分で分子状態酸素含有ガスとして、空気を排ガス中の酸素濃度が6容量%になるように供給し、低温追酸化を行った。得られた追酸化反応スラリーを再追酸化反応器に連続的に移し、温度255℃、圧力46kgf/cm²、反応時間(平均滞留時間)30分で分子状態酸素含有ガスとして空気を供給し再追酸化反応を行い、精密酸化テレフタル酸と反応媒体の混合物である精製スラリーサンプルを得た。

【0034】この精製スラリーサンプルについて、2段並流洗浄の手順をシミュレートするために実施例1と同一の手順を繰り返した。得られたサンプルについても実施例1と同様に表面に残ったコバルト触媒の濃度を分析した。

【0035】比較例2

液相酸化反応器に連続的にパラキシレン、酢酸、酢酸コバルト、酢酸マンガ、臭化水素を供給し、温度195℃、圧力14.5kgf/cm²、反応時間(平均滞留時間)65分で酸化反応を行った(主酸化反応)。該*

* 触媒の使用量は、コバルト成分の使用量がコバルト全固換算で溶媒に対し350重量ppm、マンガ成分の使用量は230重量ppm、臭素成分の使用量は700ppmに該当する量である。分子状態酸素含有ガスとしては、空気を用い、反応器排ガス中の酸素濃度が4容量%になるように反応器中に供給した。次いで追酸化反応器に該主酸化反応スラリーを連続的に移し、温度190℃、圧力11kgf/cm²、反応時間(平均滞留時間)15分で、分子状態酸素含有ガスとして、空気を排ガス中の酸素濃度が2容量%になるように供給し、追酸化を行い、粗テレフタル酸と反応媒体の混合物である粗スラリーのサンプルを得た。

【0036】サンプルは実施例1と同一の2段並流式の洗浄法と濾過法をシミュレートする手順によって濾過した。これを実施例1と同様に乾燥機に入れて揮発分を取り除き、表面に残ったコバルト触媒の濃度を分析した。以上の実施例2、3、及び比較例2の結果を以下の表2に纏めて示す。その結果、精密テレフタル酸に、ベルトフィルターもしくはブフナーなどの水平濾過洗浄の組み合わせが、粗テレフタル酸と水平濾過の組み合わせよりも格段に優れた効果をすることを示す。

【0037】

【表2】

	テレフタル酸	洗浄液重量比 (対乾燥ケーキ)	反応媒体中 コバルト (%)	TPA付着 コバルト (ppm)	含液率 (%)	残存率 (%)
実施例2	ベルトフィルター	精密酸化 0.4×2段	280	0.08	7	0.40
実施例3	ブフナー	精密酸化 0.4×2段	280	0.16	14	0.41
比較例2	ブフナー	粗 0.4×2段	350	0.59	17	0.99

【0038】

【発明の効果】水平分離洗浄法を精密酸化テレフタル酸に採用すると、粗テレフタル酸に比べ優れた洗浄を行えることを発見した。本発明により、精密酸化テレフタル酸プロセスに、例えばベルトフィルターを使用すると設備の大幅な簡略化が可能となり、建設費及び運転費用の削減ができる。さらに使用洗浄液量の低減により付帯設備の負荷低減や、同伴触媒低減によるコスト削減も可能となる。これは、精密酸化テレフタル酸スラリーを水平分離洗浄法によって分離するという組み合わせから生まれる格別な効果である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本願で水平濾過洗浄する際に好適に使用でき

るベルトフィルターの一例の概略図を示したものである。実施例2、3及び比較例2で使用したベルトフィルターもこのタイプである。

【図2】 実施例1及び比較例1において採用した2段並流式の洗浄法と濾過法をシミュレートする手順を模式的に示した図である。

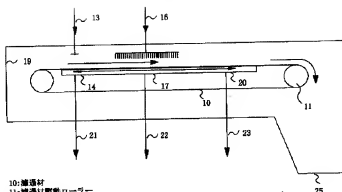
【符号の説明】

10：濾過材(濾布)、11：濾過材駆動用ローラー、13：スラリー供給ノズル、16：洗浄液供給ノズル、14：吸引トレー(第1帯域)、17：吸引トレー(第2帯域)、20：吸引トレー(第3帯域)、19：ハウジング、21：吸引ノズル(第1帯域)、22：吸引ノズル(第2帯域)、23：吸引ノズル(第3帯域)、2

5: ケーキ回収口

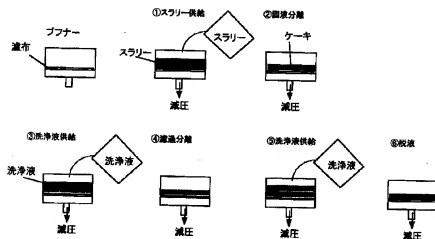
13

【図1】



- 10: 搬送材
11: 搬送材駆動ローラー
13: ケーキ供給パス
15: 洗浄液供給パス
14: 吸引ロー (第1帯域)
17: 吸引ロー (第2帯域)
20: 吸引ロー (第3帯域)
19: ハウジング
21: 吸引パス (第1帯域)
22: 吸引パス (第2帯域)
23: 吸引パス (第3帯域)
25: ケーキ回収口

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 51/487

// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

C 07 C 51/487

C 07 B 61/00

3 0 0